

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 076 377
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82107742.7

(51) Int. Cl.³: C 09 C 1/30

(22) Anmeldetag: 24.08.82

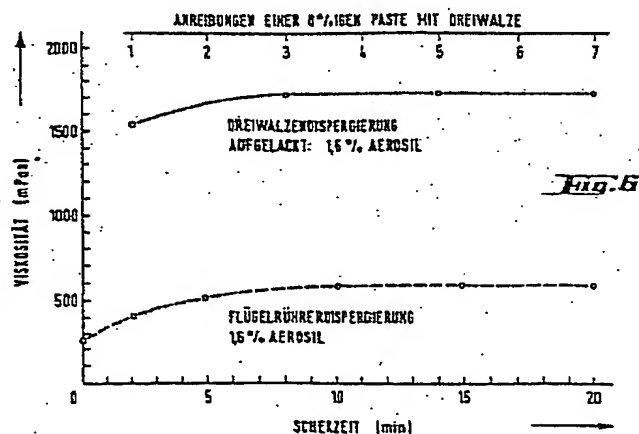
(30) Priorität: 01.10.81 DE 3139070

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.83 Patentblatt 83/15(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)(72) Erfinder: Schwarz, Rudolf, Dr.
Taunusstrasse 2
D-8755 Alzenau(DE)(72) Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr.
Wildaustasse 19
D-6450 Hanau 9(DE)(72) Erfinder: Ettlinger, Manfred, Dr.
Stifterstrasse 22
D-8757 Karlstein(DE)

(54) Verfahren zur Verringerung des Grindometerwertes von hochdispersen Kieselensäuren.

(57) Der Grindometerwert (DIN-Norm) von Dispersionen hochdisperser Kieselensäuren in beispielsweise organischen Medien wird deutlich herabgesetzt, wenn man Kieselensäuren mahlt und gleichzeitig deren Oberfläche modifiziert. Auch eine Vermahlung in Gegenwart einer hydrophoben Kiesel-säure ist möglich. Als Modifizierungsmittel werden Hydrophobierungsmittel wie Silane, Kiesel-säureester und Alkohole eingesetzt.

Die Erniedrigung des Grindometerwertes zeigt eine Verbesserung der Dispergierbarkeit der Kiesel-säure.



EP 0 076 377 A2

01 81 214 FH

- 1 -

05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10 Verfahren zur Verringerung des Grindometerwertes von
hochdispersen Kieselsäuren

Die Zerkleinerung von Stoffen zu Mehlen (50 - 500 μm),
15 Pudern (5-50 μm) und noch größeren Feinheiten ($< 5 \mu\text{m}$)
ist in der Praxis allgemein üblich. Es werden für alle
Zerkleinerungsaufgaben eine Vielzahl von technischen Ein-
richtungen angeboten und betrieben, die den Besonderhei-
ten der einzelnen Aufgaben angepaßt sind. Eine gute Über-
20 sicht über die Zerkleinerungsprobleme und die diversen
Maschinen wird in Ullmann's Enzyklopädie der technischen
Chemie, 3 Auflage Band 1, Seite 616 bis Seite 638
gegeben.

25 Nun gibt es aber eine Stoffgruppe, deren mittlere primäre
Teilchendurchmesser beachtlich geringer sind (5-50 nm), als
sie durch mechanische Zerkleinerung erhalten werden können.
Das ist die Stoffgruppe der hochdispersen Kieselsäuren, ins-
besondere der pyrogenen, also aus der Gasphase gewonnene
30 Kieselsäuren, deren Primärteilchen- und Aggregat-Verteilung
durch graphische Darstellungen gemäß Figuren 1 und 2 die
als Beispiel eine pyrogene Kieselsäure der spezifischen
Oberfläche von ca. 200 m^2/g , zeigen, dargestellt werden
kann.

Die Primärteilchen und Aggregate der pyrogenen Kieselsäure
05 mit einer Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ können im Elektronenmi-
kroskop sichtbar gemacht werden. Eine entsprechende Aufnahme
zeigt die Figur 3.

Die Primärteilchen und Aggregate einer pyrogenen Kieselsäure
10 lagern sich zu größeren Verbänden, den Agglomeraten zusammen,
die im Regelfall umso größer sind, je geringer die Primärteil-
chengröße bzw. je größer die spezifische Oberfläche und je
stärker das Material verdichtet ist. Das elektronenoptische
Foto gemäß Figur 4 zeigt eine relativ stark agglomerierte
15 pyrogene Kieselsäure.

Die Bindungskräfte, mit denen diese Agglomerate zusammenge-
halten werden, sind relativ schwach. Dennoch bedarf es bei
der Einarbeitung und Auflösung dieser Agglomerate in einem
20 flüssigen System zum Zweck der homogenen Verteilung der Pri-
märteilchen und Aggregate bzw. niedrig agglomerierter Par-
tikel eines gewissen Scheraufwandes. Für die Dispergierung
werden je nach Anwendungsgebiet die verschiedensten Misch-
geräte eingesetzt, wobei die Viskosität und Polarität des
25 Systems als auch die Agglomeratfestigkeit und die gewünschte
Homogenität für die Auswahl bestimmend sind. Die Figur 5
gibt einen Überblick über die gängigsten Geräte im Bereich
der Lacke, Farben und Kunststoffe.

30 Mit einfachen Rührwerken, z.B. Flügelrührern, ist die direkte
Einarbeitung kleiner Mengen Kieselsäuren meist nicht befrie-
digend durchführbar, besonders dann nicht, wenn es sich um
niedrigviskose Systeme handelt. Andererseits sind die Lack-
und Farbenhersteller und die Verarbeiter daran interessiert,

01 81 214 FH

3
- A. -

05 eine anwendungstechnisch optimale Verteilung der überwiegend
als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel zur Anwendung ge-
langenden Kieselsäuren mit einfachsten Geräten und möglichst
geringem zeitlichen und energetischen Aufwand zu erzielen. In
Figur 6 sind die Unterschiede in der Viskositätserhöhung bei
10 schlechter direkter Einarbeitung mit einem Flügelrührer und
guter Dispergierung über eine 8 %ige Stampfpaste eines unge-
sättigten Polyesterharzes mit der Dreiwalze dargestellt.

15 Im Falle der Flügelrührer-Dispergierung werden die groben
Kieselsäureagglomerate nicht genügend zerkleinert und können
so nur einen kleinen Beitrag zur Anhebung von Viskosität und
Thixotropie leisten. Die Angaben beziehen sich auf ein UP-
Harz (ungesättigtes Polyester-Harz) als Dispersionsmittel.

20 Eine Verminderung der Agglomeratgröße durch Dispergierung
außerhalb eines flüssigen Systems, also praktisch an der Luft,
oder durch Mahlung im herkömmlichen Sinne ist nur im begrenzten
Umfange möglich, denn bei gegebener Agglomerationsneigung des
Materials stellt sich im Anschluß an die Zerkleinerung alsbald
25 der alte Agglomeratzustand wieder ein. Dieser Effekt trifft
spätestens jedoch nach erneuter Verdichtung des durch den me-
chanischen Eingriff stark aufgelockerten und in dieser Form
nicht versand- und lagerfähigen Materials ein. Auch die Lager-
zeit würde sich im Sinne einer erneuten Agglomeratvergrößerung
auswirken.

30 Als Maßzahl und Bewertungsgröße für den Verteilungszustand
einer dispergierten Kieselsäure und maximale Agglomeratgröße
der Dispersion (Körnigkeit) gilt der sogenannte Grindometer-
wert nach DIN 53 203.

35

01 81 214 FH

- 5. -

Es wurde nun gefunden, daß sich der Grindometerwert, beispielsweise einer UP-Harz (ungesättigtes Polyester-Harz) / Kieselsäure-Dispersion, dadurch verbessern läßt, daß man die Kieselsäure einem Mahlprozess mit einem geeigneten Gerät unterzieht und den an sich labilen Zustand einer niedrigen Agglomeratgröße dadurch stabilisiert, daß man die Agglomeratbruchstücke des Mahlprozesses an der Reagglomeration durch geeignete Modifizierung der Oberfläche hindert.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Dispergierbarkeit hochdisperser Kieselsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die hochdisperse Kieselsäure vermahlt und gleichzeitig deren Oberfläche modifiziert.

Die Verbesserung der Dispergierbarkeit kann ebenfalls erreicht werden, wenn man die Vermahlung der hochdispersen Kieselsäure in Gegenwart einer hydrophobierten (oberflächenmodifizierten) Kieselsäure durchführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man das Oberflächenmodifizierungsmittel dampfförmig während der Vermahlung hinzugeben.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Anwendung von 0,1 bis 5 % hydrophober Kieselsäure bzw. Modifizierungsmittel ergeben. In einer bevorzugten Ausführungsform kann als hydrophobe Kieselsäure eine pyrogene, hydrophobe Kieselsäure eingesetzt werden.

Für die Vermahlung eignen sich in bevorzugter Weise Stift- und Strahlmühlen.

01 81 214 FH

- 5. -

Bei den Stiftmühlen lagert sich über den Schlag- und Prall-
05 impulse eine zusätzliche Reibung durch die hohe Luftströmung
und Wirbel, die sich für die Zerkleinerung von Agglomeraten
als besonders wirksam und gleichzeitig schonend erwiesen hat.

Ganz besonders geeignet erwiesen sich Strahlmühlen. Hier-
10 bei werden die Produktteilchen in dem Gasstrahl hoher Ge-
schwindigkeit und Turbulenz suspendiert, wobei sie sich
gegenseitig zerreiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei allen bekannten Kie-
15 selsäuren wie z.B. gefällten Kieselensäuren, pyrogen herge-
stellten Kieselensäuren oder Lichtbogenkieselensäuren angewandt
werden.

Vorzugsweise wird es bei pyrogen hergestellten Kieselensäuren
20 angewandt.

Modifizierungsart und Modifizierungsmittel können sehr viel-
gestaltig sein. Wesentlich ist nur, daß das modifizierende
oder modifizierte Agens simultan im Bereich des Mahlorgans
25 verfügbar ist. Denn es hat sich gezeigt, daß die Trenn- und
Bruchstellen des Mahlgutes insbesondere durch Ladungsungleich-
gewichte eine besonders hohe Reaktivität aufweisen, wodurch
es durch Ladungsausgleich und Brückenbildung zu einer spontanen
oder sukzessiven Rekombinierung des Materials zu höheren
30 Aggregaten und Agglomeraten kommt. Um das zu verhindern oder
zu mindern, bedarf es der momentanen Absättigung bzw. Abdek-
kung dieser reaktiven Zentren gleichzeitig bei dem Mahlprozeß.
Das kann dadurch geschehen, daß man der Kieselensäure vor der
Vermahlung in Anteilen von einigen Prozent eine bereits orga-
35 nisch voll modifizierte Kieselensäure ähnlicher Teilchengröße

01 81 214 FH

- 7. -

homogen zumischt, wobei der Homogenität der Einmischung in-
05 sofern Bedeutung zukommt, als nur bei der nachfolgenden Ver-
mahlung die Präsenz organisch modifizierter Bruchstücke in
allen Raumteilen des Mahlgutes gewährleistet ist. Diese lagern
sich an die reaktiven Zentren an und können als Distanzmaterial
eine Reagglomeration verhindern. Die Agglomerationsneigung
10 einer organisch modifizierten Kieselsäure nämlich ist weit
weniger ausgeprägt, als die einer Kieselsäure, die an ihrer
Oberfläche Silanolgruppen großer Flächendichte trägt. Denn
Silanolgruppen sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen
ggf. unter Zwischenschaltung von Wassermolekülen als Brücken-
15 glieder, auszubilden, wodurch die Agglomeratbildung bewirkt
wird.

Die gleiche Ursache haben auch die Verdickungs- und Thixotro-
pie-Effekte, die man im Lack- und Farbenbereich im großen Um-
20 fange zu nutzen weiß.

Bevorzugte Hydrophobierungsmittel sind Organosilane und
darunter insbesondere die Verbindungen Trimethylchlorsilan,
Dimethyldichlorsilan oder deren Ester wie Trimethylmonoäth-
25 oxysilan und Hexamethyldisilazan. Auch mit langkettigen orga-
nischen Liganden ausgerüstete Silane werden bevorzugt für die
Hydrophobierung verwendet.

Es ist auch möglich, die erwähnten Organosilane oder auch
30 Stoffe, wie Tertiärbutylalkohole, die mit den Silanolgruppen
verestern, unmittelbar bei dem Mahlprozeß in Anwendung zu
bringen, indem man sie direkt in den Mahlraum dampfförmig
einbläst. In diesem Falle sind die veresterten Organosilane
den Organochlorsilanen vorzuziehen, um eine nachträgliche

35

01 81 214.FB

- 8. -

Entsäuerung zu erübrigen. Die Verwendung verdampfbarer Modifizierungsmittel und ihre Einbringung direkt in den Mahlraum hat gegenüber der Verwendung hydrophober Kieselsäuren den Vorteil, daß die arbeits- und zeitintensive homogene Vermischung der beiden Festoffkomponenten entfällt.

Eine pyrogene Kieselsäure, mit einer BET-Oberfläche von $200 \pm 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ wie sie zum Beispiel als Aerosil 200 im Handel ist, besitzt einen in UP-Harz (ungesättigtes Polyesterharz Ludopal P 6 der BASF) (2 %ige Dissolverdispergierung) nach der DIN-Vorschrift bestimmten Grindometerwert von 50 - 60, wenn diese Ware nicht nach der erfindungsgemäßen Methode behandelt wurde. Ist diese pyrogene Kieselsäure zusätzlich höher verdichtet (100 - 120 g/l), so liegt auch der Grindometerwert deutlich höher, nämlich bei > 100, wodurch ein zusätzlicher, nicht unerheblicher Aufwand zur Dispergierung bei Anwendung als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel erforderlich ist. Demgegenüber läßt sich durch die erfindungsgemäße Modifizierung und Nachvermahlung eine beträchtliche Absenkung der Grindometerwerte auch bei Höherverdichtung erzielen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

In eine pyrogene Kieselsäure des Typs Aerosil 200 (Handelsprodukt der Degussa AG) mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $200 \text{ m}^2/\text{g}$ werden 3 Gew.-% der mit Dimethyldichlorsilan hydrophobierten, ebenfalls pyrogenen Kieselsäure R 972, (Handelsprodukt) mit Hilfe eines Lödige-Mischers bekannter Bauart homogen eingemischt. Die modifizierte Mischung wird anschließend in einer

35

Luftstrahlmühle des Typs Condux CLM 60 bei einem Strahldruck
05 von 4 bar und einer Beaufschlagung von 1 kg/h vermahlen. An-
schließend wird das Produkt nach einer bekannten Methode auf
73 g/l verdichtet. Dispergiert man nun wieder gemäß den DIN-
Prüfverfahren, so läßt sich ein Grindometerwert von nur 35 er-
mitteln. Bei Anwendung von 5 % mit Dimethyldichlorsilan hydro-
10 phobierter Kieselsäure, bezogen auf den Einsatz an hydrophiler
Kieselsäure, die aber einen Verdichtungsgrad von 107 g/l auf-
weit, ist die nachträgliche Dispergierbarkeit vergleichbar ent-
sprechend einem Grindometerwert von ebenfalls 35.

15

Beispiel 2

Eine pyrogene Kieselsäure mit 300 m²/g spezifischer Oberflä-
che des Typs Aerosil 300 (Handelsprodukt der Degussa AG) weist
im unverdichteten Zustand einen Grindometerwert von 75 - 80 auf
20 und nach der Verdichtung entsprechend einem Stampfgewicht von
83,8 g/l einen solchen von \geq 100. Werden in diese schwer disper-
gierbare Kieselsäure 3 % HDKH 2000 (eine unter diesem Handels-
namen erhältliche, hydrophobe Kieselsäure der Firma Wacker)
mit Hilfe eines Lödige-Mischers oder eines sonstigen geeig-
25 neten Geräts homogen eingemischt und anschließend in einer
Stiftmühle des Typs Alpine 1607 gemeinsam vermahlen, so läßt
sich nach diesen Maßnahmen bei einem Stampfgewicht von 28,1
g/l ein Grindometerwert von 10 und nach der Verdichtung auf
etwa 50 g/l ein solcher von 15 - 20 feststellen.
30

Beispiel 3

Eine pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche
von 200 m²/g (Aerosil 200, Handelsprodukt der Degussa AG) wird,

35

01 81 214 FH

9
- 10. -

05 wie im Beispiel 1, allerdings ohne vorausgehende Einmischung
einer hydrophoben Kieselsäure in einer Luftstrahlmühle ver-
mahlen. Gleichzeitig mit diesem Mahlprozess werden in den
Mahlraum 3 %, bezogen auf den gewichtsmäßigen Durchsatz an
Kieselsäure, pro Stunde an Trimethylmonoäthoxysilan dampf-
10 förmig eingeleitet. Das Silan setzt sich bevorzugt mit den
sehr reaktiven Bruchstellen des Mahlgutes unter Abspaltung
von Äthanol um und verhindert so die Rekombination zu größeren
Agglomeraten und Aggregaten. Der Grindometerwert der unver-
dichteten Waren (26 g/l) liegt bei 20. Die verdichtete Ware
15 von 75 g/l weist einen Grindometerwert von 25 auf. Eine Nach-
bestimmung nach 4 Wochen ergibt das gleiche Resultat.

20 Beispiel 4

Man verfährt wie in den Beispiel 1 und 3 beschrieben, ver-
wendet aber anstelle eines Silans t-Butylalkohol, der mit
den Silanolgruppen der Kieselsäure unter Veresterung und Was-
serabspaltung und insbesondere mit den reaktiven frischen
25 Bruchstellen des Mahlgutes reagiert. Das Ergebnis dieser Behand-
lung ist mit dem Ergebnis von Beispiel 3 identisch.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

30 Eine pyrogene Kieselsäure mit 300 m²/g spezifischer Oberfläche
(Aerosil 300, Handelsprodukt der Degussa AG) wird gemäß Bei-
spiel 2, jedoch unter Verzicht auf die Einmischung einer hydro-
phoben Kieselsäure, lediglich in einer Stiftmühle vermahlen.

35

Der Grindometerwert der unverdichteten Kieselsäure beträgt
05 nach dieser Maßnahme zunächst 25. Verdichtet man die Kiesel-
säure auf 50 g/l, so steigt der Grindometerwert auf 30 an
und bei weiterer Verdichtung auf 75 g/l sogar auf etwa 40.
Wenn man die vermahlene, aber nicht modifizierte Kieselsäure
längere Zeit lagert, so läßt sich ebenfalls eine Zunahme des
10 Grindometerwertes feststellen. So weist eine gemahlene, nicht
modifizierte und auf 50 g/l verdichtete Kieselsäure nach 3 Mo-
naten einen Wert von 50 - 60 auf.

15

20

25

30

35

01 81 214 FH

05 Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10 Verfahren zur Verringerung des Grindometerwertes von
hochdispersen Kieselsäuren

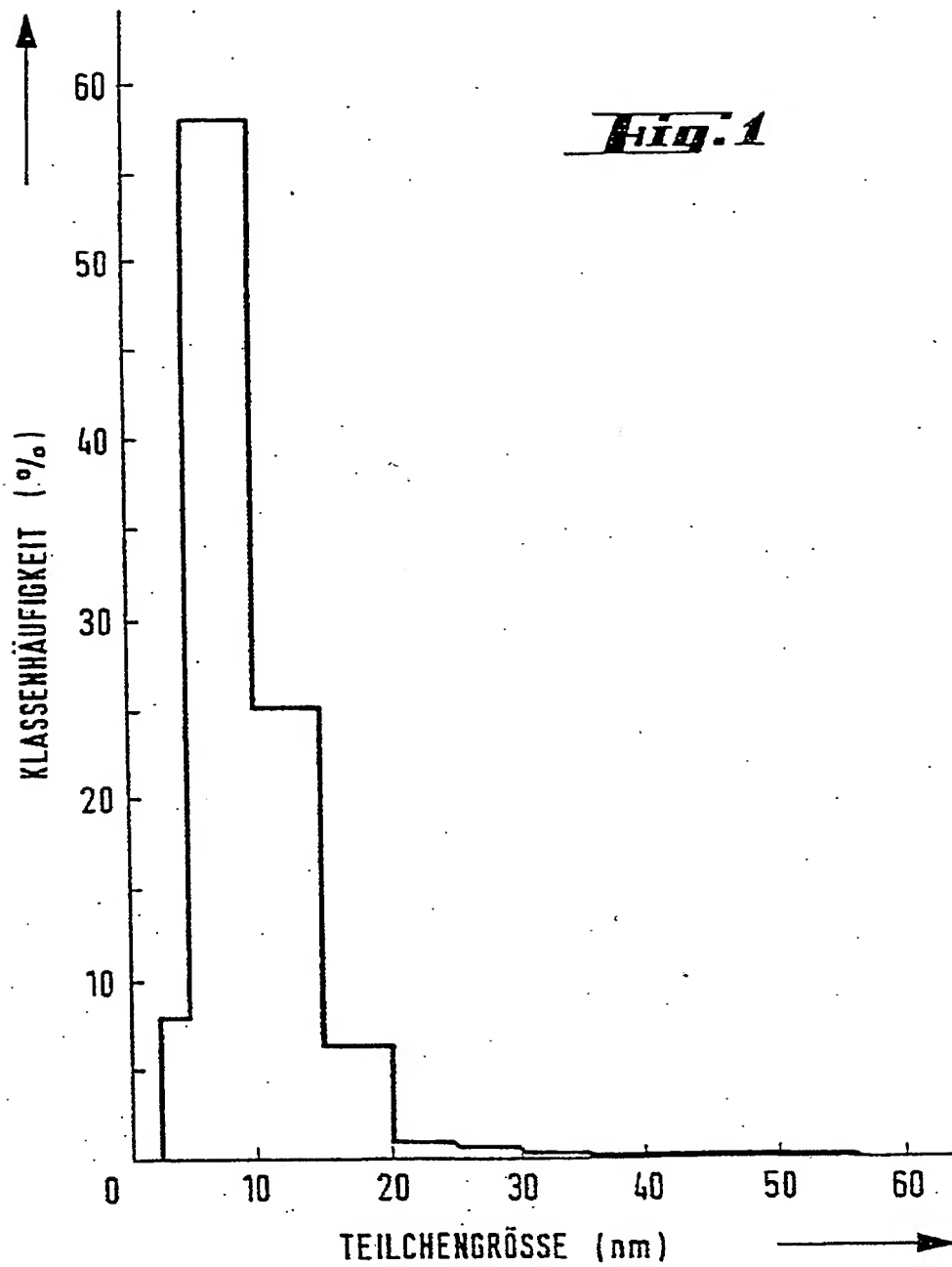
15 Patentansprüche

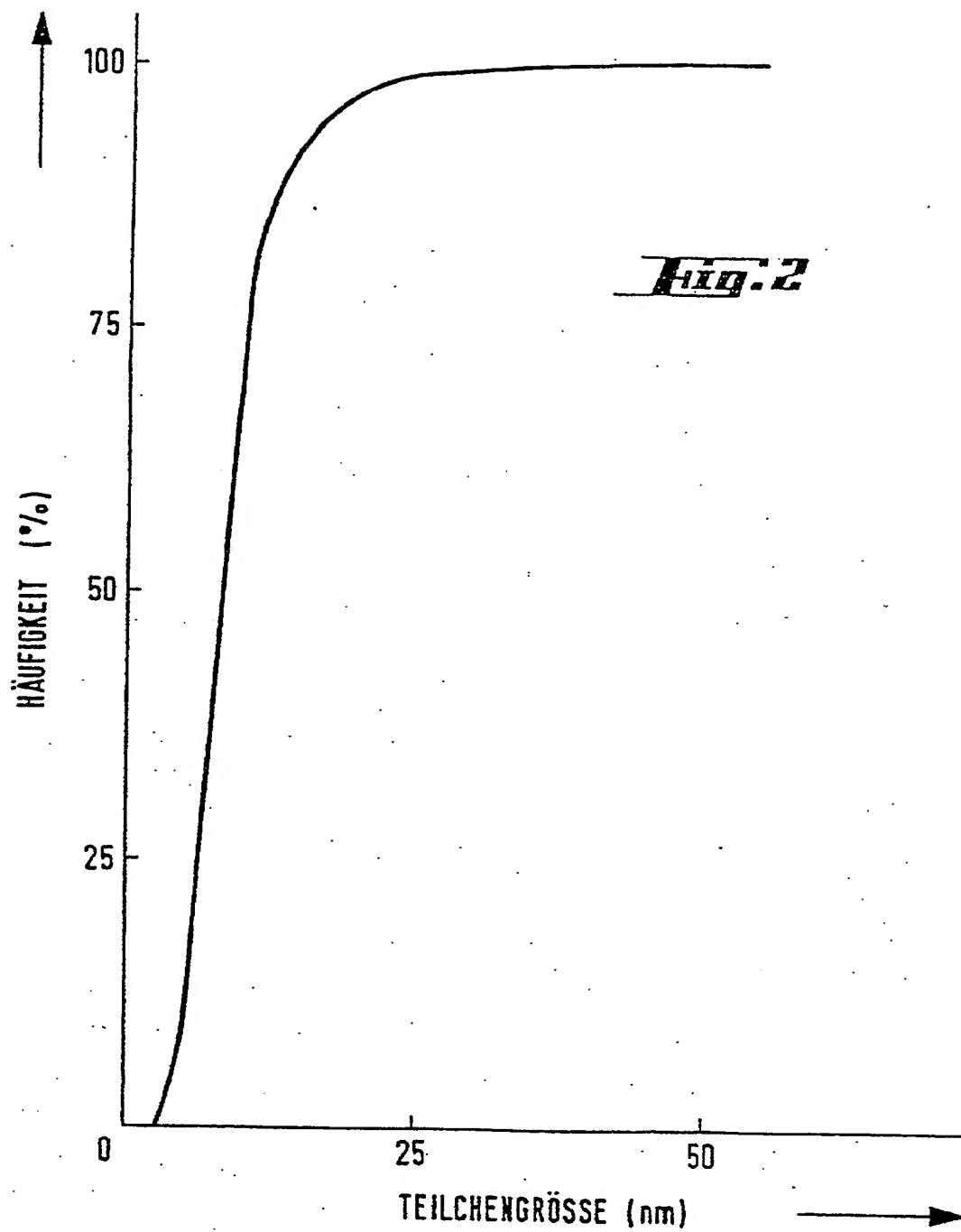
1. Verfahren zur Verringerung des Grindometerwertes von
Dispersionen hochdisperser Kieselsäuren, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die hochdisperse Kieselsäure vermahlt
20 und gleichzeitig deren Oberfläche modifiziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man die hochdisperse Kieselsäure im Gemisch mit einer
hydrophobierten Kieselsäure vermahlt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man während der Vermahlung das Oberflächenmodifizierungs-
mittel dampfförmig hinzugibt.

30

-2-

35





0076377

1 μ m

Fig. 3

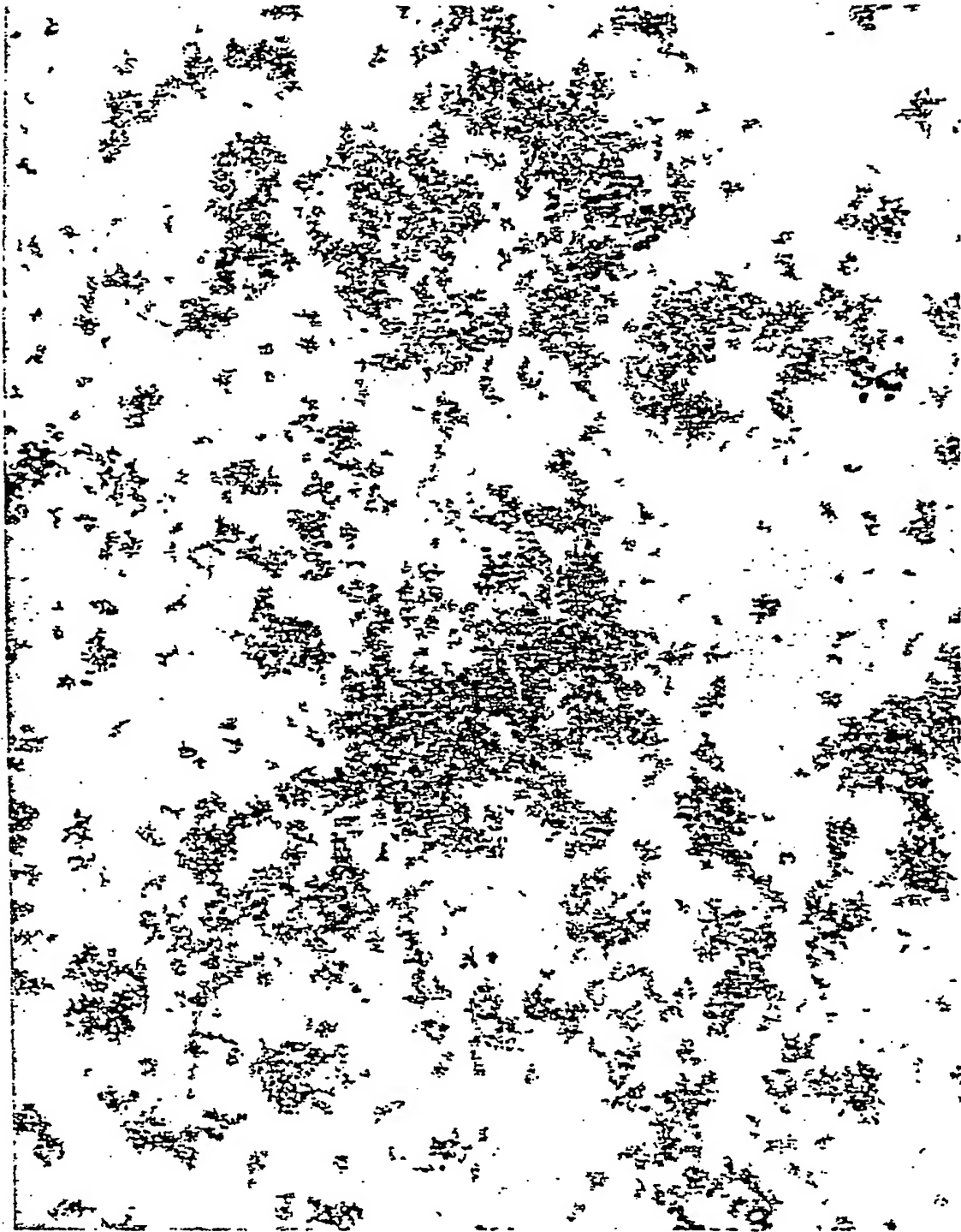
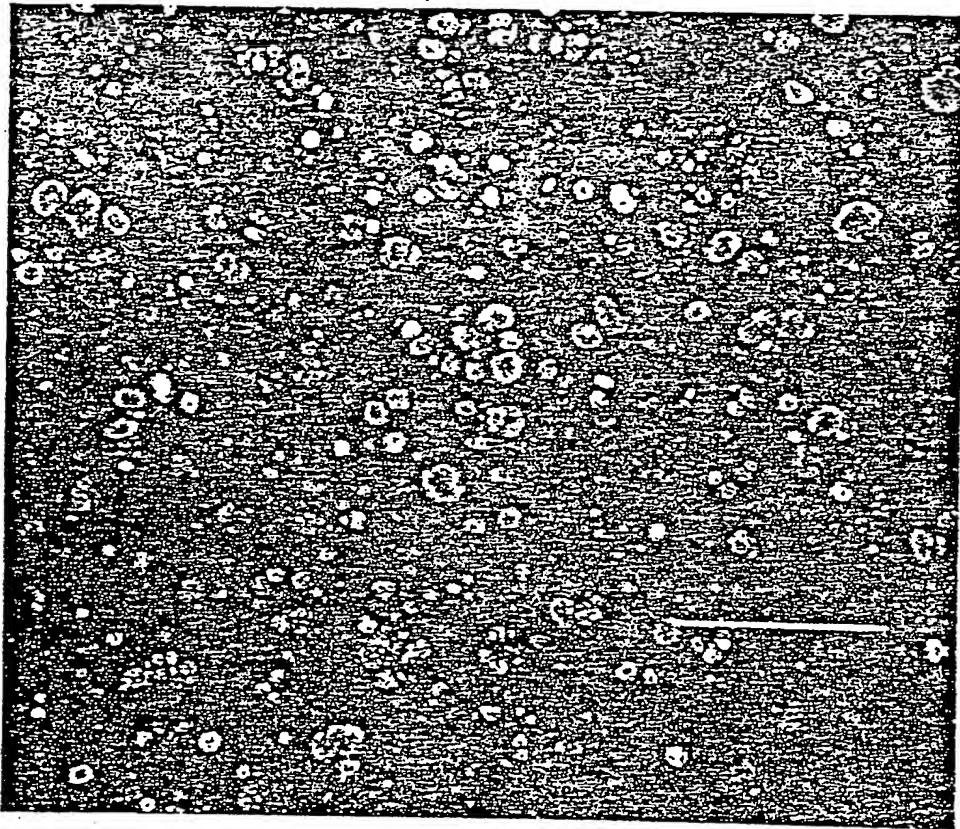
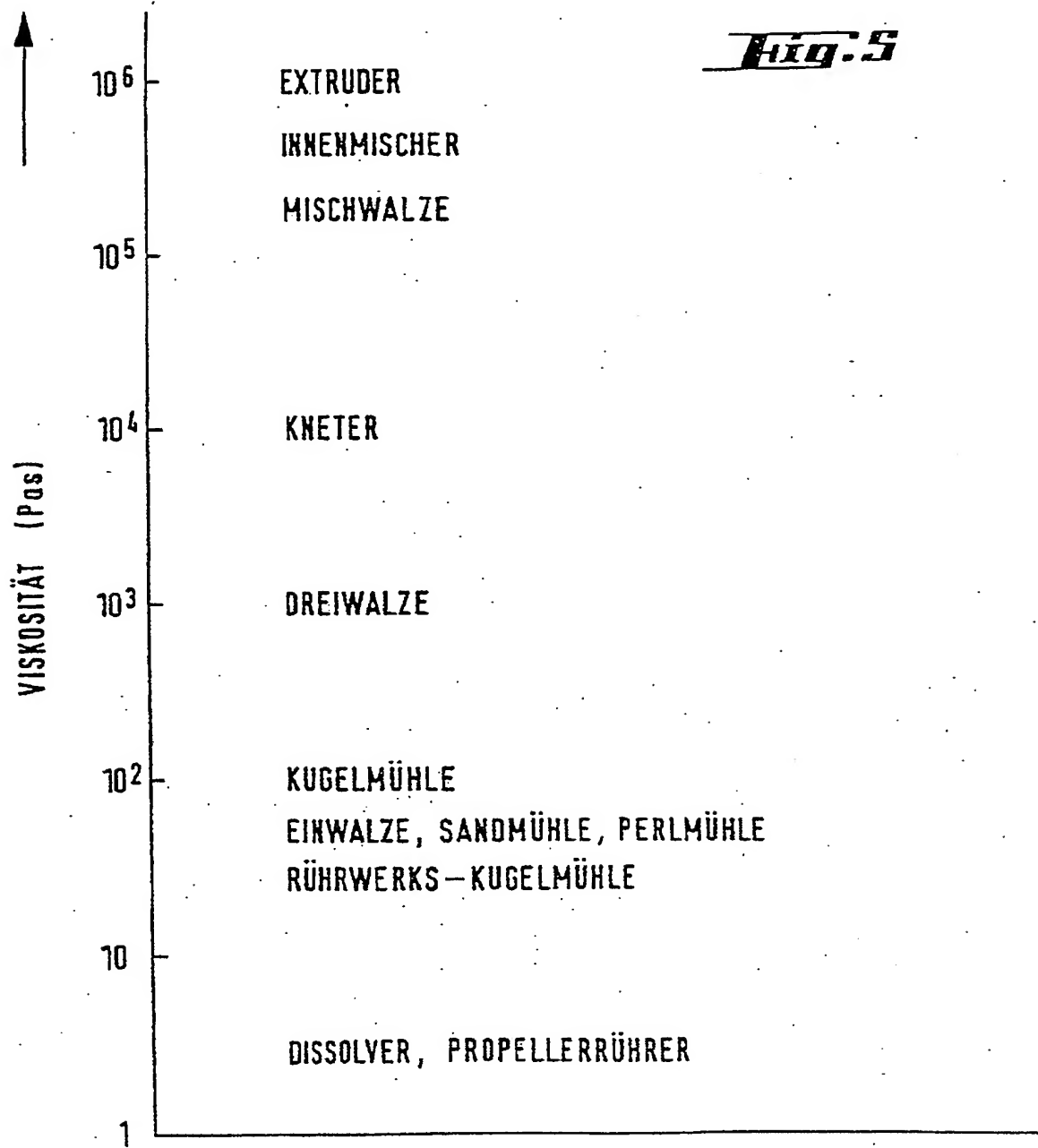


Fig. 4





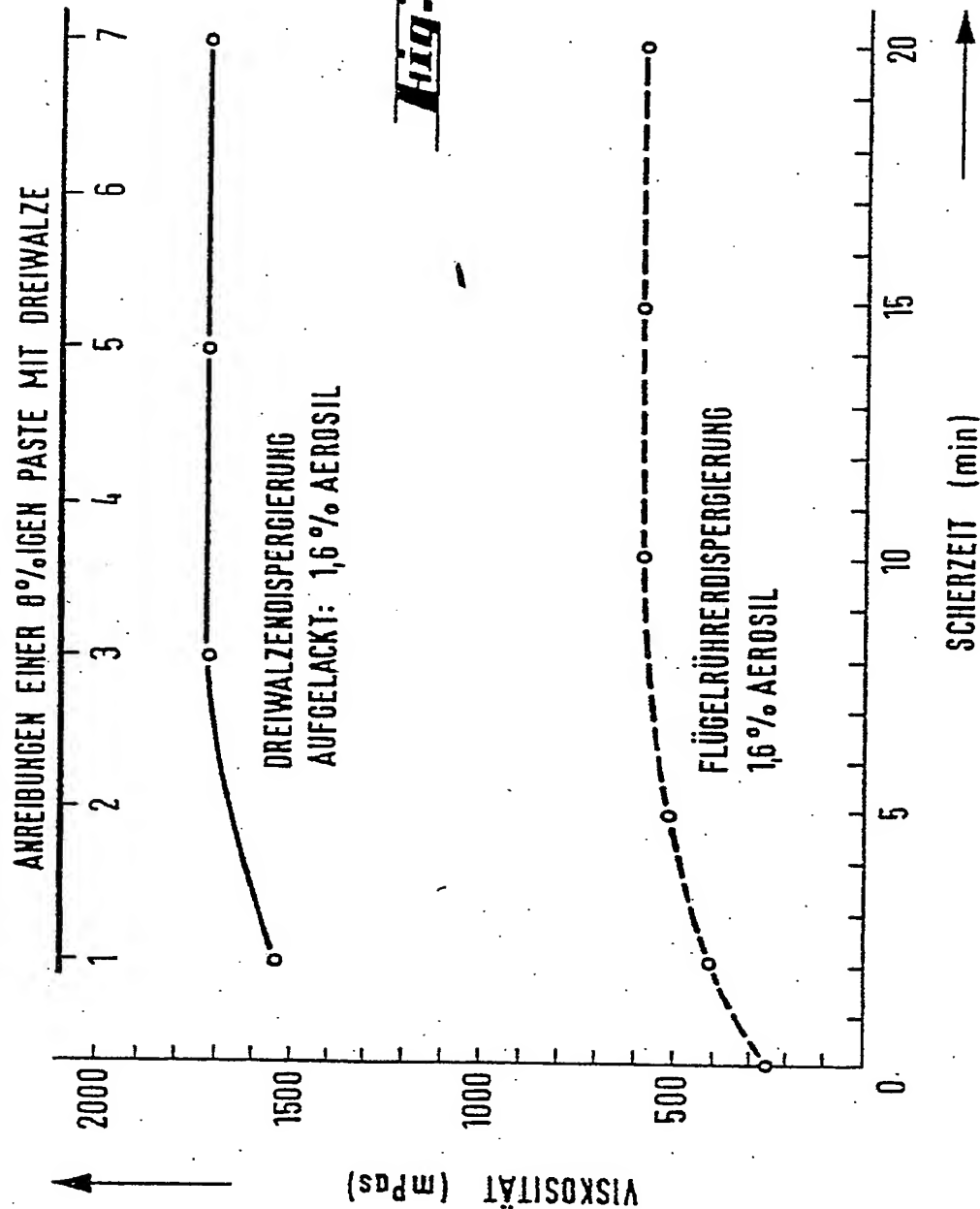


Fig. 6

ANREIBUNGEN EINER 8%IGEN PASTE MIT DREIWÄLZE

DREIWÄLZENDISPERGIERUNG
AUFGELOCKT: 1,6% AEROSIL

FLÜGELRÜHRERDISPERGIERUNG
1,6% AEROSIL

SCHERZEIT (min)

VISKOSITÄT (mPas)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 076 377
A3

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82107742.7

⑤① Int. Cl.²: C 09 C 1/30

⑳ Anmeldetag: 24.08.82

③① Priorität: 01.10.81 DE 3139070

⑦① Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.04.83
Patentblatt 83/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

⑦② Erfinder: Schwarz, Rudolf, Dr., Taunusstrasse 2,
D-8755 Alzenau (DE)
Erfinder: Kleinschmit, Peter, Dr., Wildeustrasse 19,
D-6450 Hanau 9 (DE)
Erfinder: Ettlinger, Manfred, Dr., Stifterstrasse 22,
D-8757 Karlstein (DE)

⑥⑧ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 14.08.83 Patentblatt 83/37

⑤④ Verfahren zur Verringerung des Grindometerwertes von hochdispersen Kieselsäuren.

⑤⑦ Der Grindometerwert (DIN-Norm) von Dispersionen hochdisperser Kieselsäuren in beispielsweise organischen Medien wird deutlich herabgesetzt, wenn man Kieselsäuren mahlt und gleichzeitig deren Oberfläche modifiziert. Auch eine Vermahlung in Gegenwart einer hydrophoben Kieselsäure ist möglich. Als Modifizierungsmittel werden Hydrophobierungsmittel wie Silane, Kieselsäureester und Alkohole eingesetzt.

Die Erniedrigung des Grindometerwertes zeigt eine Verbesserung der Dispergierbarkeit der Kieselsäure.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0076377
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 7742

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
X, Y	CH-A- 608 469 (ELEKTROSCHMELZWERKE KEMPTEN) * Seite 2, linke Spalte, Zeilen 46-65; Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 42-65; Seite 3, linke Spalte, Zeilen 17-27, 37-58; Seite 4, Beispiel *	1-3	C 09 C 1/30
A	DE-B-1 567 423 (CABOT)		
A	DE-A-2 304 602 (QUARZWERKE)		
Y	EP-A-O 008 613 (PPG INDUSTRIES) * Ansprüche 1,2,13 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)
			C 09 C 1/30
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-06-1983	Prüfer VAN BELLINGEN I.
<div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div> <div><div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div><div>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument</div></div>			

THIS PAGE IS BLANK